

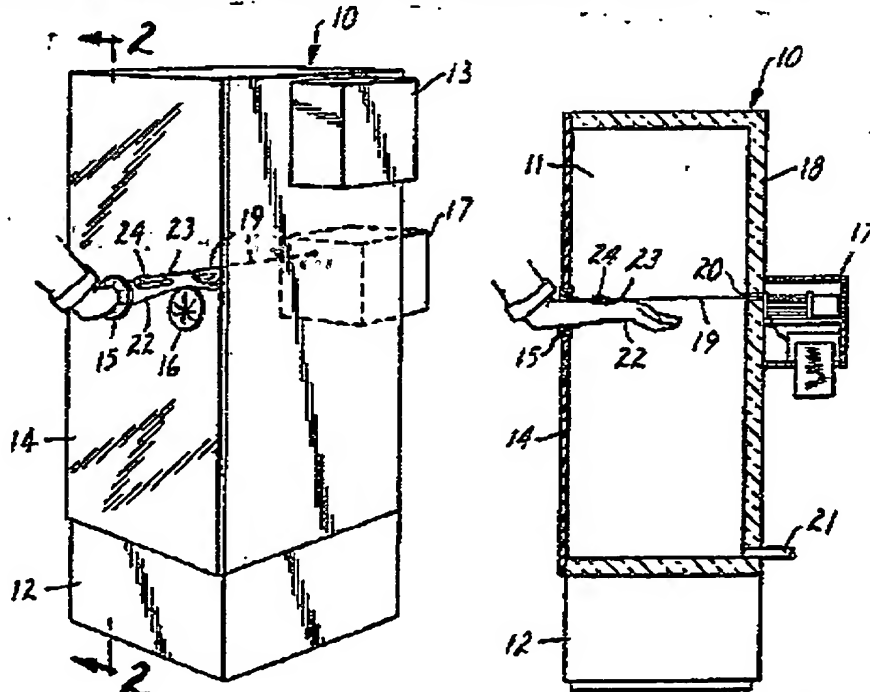
PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ³ : A61L 15/06; C09J 3/14 C08L 33/08; C08F299/02	A1	(11) International Publication Number: WO 84/ 03837 (43) International Publication Date: 11 October 1984 (11.10.84)
(21) International Application Number: PCT/US84/00506 (22) International Filing Date: 6 April 1984 (05.04.84) (31) Priority Application Number: 482,991 (32) Priority Date: 7 April 1983 (07.04.83) (33) Priority Country: US (71) Applicant: MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY [US/US]; 3M Center, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133 (US). (72) Inventors: SNYDER, William, R. ; SPENCE, Cheryl, L. ; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133 (US). (74) Agents: SPRAGUE, Robert, W. et al.; Office of Patent Counsel, Minnesota Mining and Manufacturing Company, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133 (US).	(81) Designated States: AT (European patent), AU, BE (European patent), BR, CH (European patent), DE (European patent), FR (European patent), GB (European patent), JP, LU (European patent), NL (European patent), SE (European patent). Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>	

(54) Title: ADHESIVE AND ADHESIVE-COATED SHEET MATERIAL FOR MOIST SKIN



(57) Abstract

A pressure-sensitive adhesive and a pressure-sensitive adhesive-coated sheet material exhibiting an initial dry skin adhesion value of at least about 0.75 Newton per 100 millimeters of width, a dry skin adhesion value after 48 hours of not more than about 12 Newtons per 100 millimeters of width, and a moist skin adhesion value of at least about 2.2 Newtons per 100 millimeters of width.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

昭60-500992

⑬ 公表 昭和60年(1985)7月4日

⑭ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求
 A 61 L 15/06 6779-4C 予備審査請求 未請求 部門(区分) 1(2)
 // C 08 F 299/02 8118-4J
 C 09 J 3/14 7102-4J (全15頁)

⑮ 発明の名称 湿り皮膚用の接着剤および接着剤コーテッドシート材料

⑯ 特 願 昭59-501752

⑰ 翻訳文提出日 昭59(1984)12月6日

⑱ 出 願 昭59(1984)4月6日

⑲ 国際出願 PCT/US84/00506

⑳ 国際公開番号 WO84/03837

㉑ 国際公開日 昭59(1984)10月11日

優先権主張 ㉒ 1983年4月7日 ㉓ 米国(US) ㉔ 482991

⑳ 発 明 者 スナイダー、ウィリアム アー アメリカ合衆国 55133 ミネソタ州、セント ポール、ビー。オー。ボックス 33427

㉑ 発 明 者 スペンス、チェリル エル アメリカ合衆国 55133 ミネソタ州、セント ポール、ビー。オー。ボックス 33427

㉒ 出 願 人 ミネソタ マイニング アンド アメリカ合衆国 55133 ミネソタ州、セント ポール、3 エム マニユファクチュアリング センター ビー。オー。ボックス 33427
 カンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外 2 名

㉔ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

50

請 求 の 範 囲

(1) 支持体とその一主表面の少なくとも一部を覆う本質的に次のような共重合された A、B および C 単量体からなる共重合体からなる感圧性接着剤組成物の被膜を有する常態で粘着な感圧性接着剤コーテッドシート材料:

A は非第三アルコールのアクリル酸エステル親水性単量体であり、該アルコールは 4 ~ 約 14 個の炭素原子を有する;

B は該 A 単量体と共重合し得るビニル基を有する親水性単量体であり且つアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、および N - ビニル - 2 - ピロリドン以外であり、B 単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約 5 ~ 30 重量%である;そして

C は該 A および B 単量体と共重合し得る極性単量体少なくとも 1 種であり、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、および N - ビニル - 2 - ピロリドンからなる群から選択され、C 単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約 0.5 ~ 30 重量%である;

但し、該 A、B および C 単量体は重合主鎖を形成する

51

ように共重合され、そして A、B および C 単量体の組合わせは該シート材料中に 100 mm 当たり少なくとも約 0.75 ニュートンの初期乾燥皮膚接着強さ、巾 100 mm 当たり約 1.2 ニュートン以下の 48 時間後乾燥皮膚接着強さ、および巾 100 mm 当たり少なくとも約 2.2 ニュートンの湿り皮膚接着強さを与えるようなものである。

(2) 本質的に次のような共重合された A、B および C 単量体からなる共重合体からなる常態で粘着な感圧性接着剤:

A は非第三アルコールのアクリル酸エステル親水性単量体であり、該アルコールは 4 ~ 約 14 個の炭素原子を有する;

B は該 A 単量体と共重合し得るビニル基を有する親水性単量体であり且つアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、および N - ビニル - 2 - ピロリドン以外であり、B 単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約 5 ~ 30 重量%である;そして

C は該 A および B 単量体と共重合し得る極性単量体少なくとも 1 種であり、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、および N - ビニル - 2 - ピロリドンからなる群から選択され、C 単量体の量は共重合体中の全単量体の総

重量の約0.5〜3.0重量%である；

但し、該A、BおよびC単量体は重合主鎖を形成するように共重合され、そしてA、BおよびC単量体の組合わせは巾100mm当り少なくとも約0.75ニュートンの初期乾燥皮膚接着強さ、巾100mm当り約12ニュートン以下の48時間後乾燥皮膚接着強さ、および巾100mm当り少なくとも約2.2ニュートンの湿り皮膚接着強さを有する接着剤コーテッドシート材料を提供するようなものである。

(3) 該B単量体が一般式



(式中、

Xは該A単量体と共重合し得るビニル基であり；

Yは2価の結合基であり；そして

Zは共重合条件下で本質的に非反応性のポリエーテルからなる1価の高分子部分である)

を有する親水性高分子単量体であり；そして該重合主鎖は該高分子部分を側鎖基として有する、請求の範囲第1項のシート材料。

(4) 該シート材料が巾100mm当り少なくとも約3ニュートンの湿り皮膚接着強さを有する、請求の範囲第3項の接着剤コーテッドシート材料。

(5) 該シート材料が巾100mm当り少なくとも約4ニュートンの湿り皮膚接着強さを有する、請求の範囲

項の接着剤コーテッドシート材料。

00 該親水性高分子単量体Bの重量が該共重合体中の全単量体の総重量の約10〜20%である、請求の範囲第3項の接着剤コーテッドシート材料。

01 該極性単量体Cの重量が該共重合体中の全単量体の総重量の約5〜20%である、請求の範囲第3項の接着剤コーテッドシート材料。

02 該支持体が不織布、織布、編物、紙、または合成フィルム支持体である、請求の範囲第3項の接着剤コーテッドシート材料。

03 該B単量体が一般式



(式中、

Xは該A単量体と共重合し得るビニル基であり；

Yは2価の結合基であり；そして

Zは共重合条件下で本質的に非反応性のポリエーテルからなる1価の高分子部分である)

を有する親水性高分子単量体であり；そして該重合主鎖は該高分子部分を側鎖基として有する、請求の範囲第2項の接着剤。

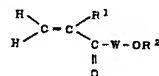
特表昭60-500992(2)

第3項の接着剤コーテッドシート材料。

(6) 該シート材料が巾100mm当り少なくとも約2ニュートンの乾燥皮膚接着強さを有する、請求の範囲第5項の接着剤コーテッドシート材料。

(7) 該シート材料が巾100mm当り約8ニュートン以下の48時間後乾燥皮膚接着強さを有する、請求の範囲第5項の接着剤コーテッドシート材料。

(8) 該B単量体が次のような式



[式中、R¹は水素またはメチルであり；R²は水素、低級アルキル、フェニルまたは置換フェニルであり；そしてWは反復アルコキシド単位2〜約250個を有する2価のポリ(アルキレンオキシド)基であり、ポリ(エチレンオキシド)基、ポリ(プロピレンオキシド)基、エチレンオキシド・プロピレンオキシドコポリマー基、およびポリテトラヒドロフラン基からなる群から選択され、WはW中に含有されている末端酸素原子を介してカルボニル基に共有結合されている)を有するものである、請求の範囲第3項の接着剤コーテッドシート材料。

(9) 該親水性単量体Aの重量が該共重合体中の全単量体の総重量の約5〜95%である、請求の範囲第3

明 細 書

湿り皮膚用の接着剤および 接着剤コーテッドシート材料

技 術 分 野

本発明は常態で粘着な感圧性接着剤組成物およびそれによってコートされたシート材料に関する。

発 明 の 背 景

乾燥皮膚に対する接着力の臨界的な要求は使用される接着剤の結合形成能および結合破壊能に多数の制限を加えている。皮膚に対する初期接着力が満足されねばならぬばかりでなく、長時間にわたる密着性が必要であり、これは配下の皮膚の運動に耐えられるように比較的高い剪断接着力を要求する。皮膚に適する接着力を与えると云う課題は接着剤が皮膚を傷つけたり刺激したりせずにはがされるべきでありしかも接着剤を皮膚からはがすときに皮膚上に残存物を残すべきでないという要求によつてさらに複雑になる。工業用および家庭用用途の要求を全て満足する感圧性接着剤は皮膚に対する接着力も含めて医療用または外科用用途に使用すべき接着剤の要求には概して達しない。市販の感圧性接着剤のうち選択されたわずかなものだけがかかる用途に関して実際に完全に受け入れられる。

皮膚に適用すべき接着剤は皮膚上に見出しされる湿

気を体験することが予想される。湿気は皮膚または皮下の細胞も含めて生理学上の変化の結果として体験されるかも知れない。例えば、接着剤は接着包帯等の適用前に皮膚の上に貼つた又はかかる適用後に現われた発汗または細胞または傷の分泌液を体験するかも知れない。湿気はまた、接着包帯または外科切開用被覆布を皮膚に適用する前に皮膚を清浄する結果として接着剤に体験されるかも知れない。現状では一般にかかる適用前に皮膚を完全に乾燥させることが要求されている。湿気はさらに接着包帯等の箇所の隣の皮膚を日常的に清浄する際に体験されるかも知れない。最後に、接着剤は例えば空気によつて運ばれた水分の皮膚上での凝結を含めて環境上の変化の結果として湿気を体験するかも知れない。

乾燥皮膚に使用することを意図された接着剤の結合形成および結合破壊の要求が接着剤の湿り皮膚に対する適切な付着と云う要求を付加されることによつて一層過酷になつた場合、接着剤の物理的性質を釣合せることは極めて重大になる。接着剤は適切な剪断接着力と剝離容易性を維持したまま湿り皮膚に適する接着性と云う全く異なる性質を示さなければならない。さらに、多様な用途に有効であるためには、その接着剤は乾燥皮膚に適する接着性と云う性質を保有すべきである。かかる多角性は接着剤が疎水性と親水性の適当な釣合いを示すことを要求する。

単量体であり、そのアルコールは4〜約14個の炭素原子を有する；

BはA単量体と共重合し得るビニル基を有する親水性単量体であり且つアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドン以外であり、B単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約5〜30重量多である；そして

CはAおよびC単量体と共重合し得る極性単量体少なくとも1種であり、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドンからなる群から選択され、C単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約0.5〜30重量多である；

但し、A、BおよびC単量体は重合主鎖を形成するように共重合され、そしてA、BおよびC単量体の組合わせはシート材料に巾100mm当り少なくとも約0.75ニュートンの初期乾燥皮膚接着強さ、巾100mm当り約12ニュートン以下の48時間後乾燥皮膚接着強さ、および巾100mm当り少なくとも約2.2ニュートンの湿り皮膚接着強さを与えるようなものである。

本発明はまた、本質的に次のような共重合されたA、BおよびC単量体からなる新規な接着性共重合体を提

アクリル系感圧性接着剤は多年知られており、医療または外科的用途も含めて多くの分野に用途を見い出している。かかる接着剤の中でも注目値するものは米国特許第2,884,126号/再発行第2,490,666号(ウルリッヒ)の概して疎水性のアクリル共重合体の或るものであり、それは米国特許第3,121,021号(コペランド)の通気性の外科用接着テープのような外科用テープに用いられている。これ等接着剤およびテープはそれ等を多数の医療および外科用用途に首尾よく使用できるようにさせる多数の望ましい属性を示す一方で、湿り皮膚に対するそれ等の接着性には改善の余地がある。

このように、乾燥皮膚に対する適する接着性、適する剪断強さ、接着剤の割裂をなしで皮膚からの剝離容易性、および皮膚科上の許容性と云う性質を保有すると同時に湿り皮膚に対する改善された接着性を示す感圧性接着剤(および感圧性接着剤コーテッドシート材料)が必要とされている。

発明の概要

本発明は支持体とその一主表面の少なくとも一部を覆う本質的に次のような共重合されたA、BおよびC単量体からなる共重合体からなる感圧性接着剤組成物の被膜を有する新規な感圧性接着剤コーテッドシート材料を提供する：

Aは非第三アルコールのアクリル酸エステル疎水性

供する：

Aは非第三アルコールのアクリル酸エステル疎水性単量体であり、そのアルコールは4〜約14個の炭素原子を有する；

BはA単量体と共重合し得るビニル基を有する親水性単量体であり且つアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドン以外であり、B単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約5〜30重量多である；そして

CはAおよびC単量体と共重合し得る極性単量体少なくとも1種であり、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドンからなる群から選択され、C単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約0.5〜30重量多である；

但し、A、BおよびC単量体は重合主鎖を形成するように共重合され、そしてA、BおよびC単量体の組合わせは巾100mm当り少なくとも約0.75ニュートンの初期乾燥皮膚接着強さ、巾100mm当り約12ニュートン以下の48時間後乾燥皮膚接着強さ、および巾100mm当り少なくとも約2.2ニュートンの湿り皮膚接着強さを有する接着剤コーテッドシート材料を提供

するようものである。

好ましいB単量体は親水性高分子単量体であり、そして好ましい親水性高分子単量体は一般式



(式中、

XはA単量体と共重合し得るビニル基であり；

Yは2価の結合基であり；そして

Zは共重合条件下で本質的に非反応性のポリエーテルからなる1価の高分子部分である)

を有する。

本発明の感圧性接着剤および感圧性接着剤コーテッドシート材料は皮膚に対する接着性も含めて医療および外科用用途に特に有効ならしめる釣合いのとれた性質を示す。この接着剤および接着剤コーテッドシート材料は湿り皮膚に適切に付着する。さらに、この接着剤および接着剤コーテッドシート材料は皮膚に対する接着性も含めて用途に適する接着剤および接着剤コーテッドシート材料に要求される属性の全てを有している。特に、これ等接着剤および接着剤コーテッドシート材料は乾燥皮膚に対して適切な初期接着力を示し、そして皮膚を損傷したり皮膚に望ましくない刺激を与えたりすることなく皮膚から剥離される。

さらに、本発明の好ましい接着剤および接着剤コーテッドシート材料は巾100mm当り少なくとも約3ニュートンの湿り皮膚接着強さを示す。最も好ましい接

つのみ与えられる。

本発明の接着剤および接着剤コーテッドシート材料によつて示された性質の望ましい釣合いは単一の感圧接着性共重合体を用いて達成される。従つて、移行することによつて配下の皮膚を刺激したり接着性能を害なうことがある又は他の成分との非相溶性による配合問題を起こすことがある添加剤を必要としない。

本発明の接着剤は望ましく具体化されてもよく、本発明の接着剤コーテッドシート材料は例えば皮膚に貼付けることを意図された接着テープ、接着ストリップ、創包帯、モニター用もしくは神経刺激用電極、または外科用滅菌布のようなものに望ましくは具体化されてもよい。かかるテープ、ストリップ、包帯、電極および滅菌布器械は乾燥皮膚にも又は湿つた(もしくは湿り)になることが予想される皮膚にも使用されることがあるので多角的であろう。

図面の簡単な説明

第1図は湿り皮膚接着性能を測定するために有効な恒電/湿チヤンパーの斜視図であり；そして

第2図は第1図のライン2-2に実質的に沿つた横断面図であり、いくつかの部品が完全に示されている。

発明の詳細

本明細書および請求の範囲に使用されている用語「低級アルキル」は1〜約6個の炭素原子を有する直鎖または枝分れ鎖アルキル基を表わす。好ましい「低

特表昭60-500992(4)

接着剤および接着剤コーテッドシート材料は100mm当り少なくとも約4ニュートンの湿り皮膚接着強さを示すので、従来特に問題のあつた分野にも有効になる。これ等接着剤および接着剤コーテッドシート材料の或るものはまた巾100mm当り少なくとも約2ニュートンの初期乾燥皮膚接着強さおよび/または巾100mm当り約8ニュートン以下の48時間後の初期乾燥皮膚接着強さを示す。

本発明の接着剤および接着剤コーテッドシート材料によつて示された性質の望ましい釣合いは感圧接着性共重合体の合成における特定タイプの単量体の選択およびその特定量の使用から付与される。先に述べた通り、接着性共重合体は親水性単量体A、親水性単量体Bおよび低級単量体Cからなる。A単量体は共重合体の親水性に寄与すると共にC単量体との組合わせで乾燥皮膚に適する接着性能を示す多角な感圧性接着剤を提供すると考えられる。B単量体は共重合体の親水性に寄与すると共に接着剤共重合体を可塑化すると考えられる。B単量体の含有は湿り皮膚に適する接着性を示す接着剤を生ぜしめる。最後に、C単量体は共重合体を強化することによつて適する内部(凝集)強さを付与し、且つ共重合体の親水性に寄与すると考えられる。乾燥皮膚に対する適切な初期接着力、適切な剥離容易性および湿り皮膚に対する適切な接着力を示す接着性共重合体は単量体およびその量の適切な選択によ

級アルキル」基は1〜約4個の炭素原子を有する。

先に指摘したように、感圧接着性共重合体のA単量体は非第三アルコールの親水性アクリル酸エステルであり、そのアルコールは4〜約14個の炭素原子、好ましくは約6〜12個の炭素原子を有する。非第三アルコールはアルキルアルコールであることが好ましい。A単量体に関する用語「親水性」の使用によつて、A単量体は水に対する実質的親和性を欠くことを意味される。

A単量体として用いるのに適する単量体の例は1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール等のような非第三アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸のエステルである。好ましいA単量体はイソオクタノールとアクリル酸のエステルである。

感圧接着性共重合体は単一型のA単量体からなつていてもよいし又は2種以上の異なるA単量体からなつ

ていてもよいことを理解すべきである。

感圧性接着剤の単量体BはAおよびC単量体と共重合し得るビニル基を有する親水性単量体であり、そしてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミドおよびN-ビニル-2-ピロリドン以外である。B単量体に関する用語「親水性」の使用によつて、B単量体は水に対する実質的親和性を有することを意味される。B単量体はAおよびC単量体と共重合し得るビニル基を唯一個有することが好ましい。

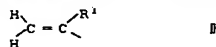
先に指摘したように、単量体Bは好ましくは単量体に必要な親水性を付与する親水性部位を複数有する親水性高分子単量体である。

また、先に指摘したように感圧接着性共重合体の単量体Bは最も好ましくは一般式I



(式中、XはAおよびC単量体と共重合し得るビニル基であり、Yは2価の結合基であり、そしてZは感圧接着性共重合体の生成に用いられるラジカル開始共重合条件の下で本質的に非反応性であるポリエーテルからなる1価の高分子部分である)の親水性高分子単量体である。

上記式IのB単量体の好ましいX基は一般式II



ド)基、ポリ(プロピレンオキシド)基、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマーの基である。

種々のB単量体が市販されている。例えば、述べる事が判明した市販のB単量体はサルトマーカンパニー、ウエストチエスター、PAから商品名「SR-256」で入手できる2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート；モノマー-ポリマー&ゲルヤックラポラトリーズ インコーポレーテッド、トレボウス、PAから商品名「MB816」で入手できるメトキシポリ(エチレンオキシド)₁₀アクリレート；ポリサイエンスインコーポレーテッド、ワーリントン、PAからそれぞれ商品名「MB16664」、「MB16665」および「MB16666」で入手できる2000ルトン、4000ルトン、および10000ルトンのメトキシポリ(エチレンオキシド)メタクリレート；ポリサイエンスインコーポレーテッド、ワーリントン、PAから商品名「MB16712」で入手できるヒドロキシポリ(エチレンオキシド)。メタクリレートである。

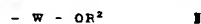
市販の出発物質と適宜方法を用いて他の好ましいB単量体を合成してもよい。例えば、式IIのR¹が低級アルキルである好ましいB単量体はアクリル酸やメタクリル酸のようなα,β-不飽和カルボン酸を等モル量のポリ(低級アルキレンオキシド)のモノアルコ-

特開昭60-500992(6)

(式中、R¹は水素原子またはメチル基である)を有するものである。

上記式IのB単量体の好ましいY基は $-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 基(即ち、2価のカルボニル基)である。

上記式IのB単量体の好ましいZ部分は一般式III



(式中、R²は水素、低級アルキル、フェニルまたは置換フェニルであり；そしてWは反復アルコキシ単位2〜約250個を有する2価のポリ(アルキレンオキシド)基であり、ポリ(エチレンオキシド)基、ポリ(プロピレンオキシド)基、エチレンオキシド・プロピレンオキシドコポリマー基、およびポリテトラヒドロフラン基からなる群から選択され、WはW中に含有されている末端酸素原子を介してカルボニル基に共有結合されている)の1価ポリエーテルである。式Iの最も好ましいB単量体において、式IIIの1価ポリエーテルはW部分に含有されている末端酸素原子を介してカルボニル基(即ち、Yが2価カルボニルである場合)に共有結合されている。

好ましくは、式IIIのW部分は約5〜250個の反復アルコキシ単位を含有している。より好ましくは、W部分は約5〜125個の反復アルコキシ単位を有している。最も好ましくは、W部分は約5〜25個の反復アルコキシ単位を有している。

式IIIの最も好ましいW部分はポリ(エチレンオキシ

ド)と反応させることによつて合成されてもよい。エステル化反応は一般に有機溶剤中で無水条件下で行われ、その有機溶剤はエステル化反応の進行時に生ずる水と共沸混合物を生成するものが好ましい。適する溶剤はトルエンである。一般に、アルコールを有機溶剤と組合わせてから、それに不飽和カルボン酸が添加される。アルコールが室温で固体である場合には、不飽和カルボン酸の添加前に加熱によつてまず溶融される。反応はパラトルエンスルホン酸のような酸触媒と銅粉末のような遊離基抑制剤の存在下で行われる。反応混合物は真空下で一般に16〜18時間濃縮され、そして生じた水は例えばダイーンスタークトラップを用いて除去される。

上記手順を用いて好ましいB単量体を合成するために使用可能な適するモノヒドロキシ末端ポリ(低級アルキレンオキシド)の例はカルボワックス[®]350、カルボワックス[®]550、カルボワックス[®]750、カルボワックス[®]2000およびカルボワックス[®]5000(即ち、ユニオンカーバイド コーポレーションから市販されているそれぞれ約350分子量、550分子量、750分子量、2000分子量および5000分子量のメトキシポリ(エチレンオキシド)エタノール)；下記実施例Kにおける単量体「B-9」の合成に関する記載のように合成された約16000分子量のポリテトラヒドロフランのモノアルコール；UCON[®]LB-

285 (ユニオンカーバイド コーポレーションから市販されている約1000分子量のn-ブトキシポリ(プロピレンオキシド)プロパノール); UCON[®] 50-HB 260 [ユニオンカーバイド コーポレーションから入手できる約1000分子量のn-ブトキシポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド) [重量で50/50] アルコール]; およびピカル (Pyral)[®] 94 [アトラスケミカル インダストリーズから入手できるフェノキシポリ(エチレンオキシド)エタノール]である。

R²が水素であるB単量体は米国特許第4,126,527号に教示されているように α 、 β -不飽和カルボン酸またはヒドロキシアルキルエステルをモノエポキシド、ラクトンまたはそれ等混合物から選ばれた無水物と反応させることによつて合成されてもよく、その米国特許は本願の参考になる。

感圧接着性共重合体の合成に使用するために好ましいB単量体は上記カルボワックス[®] 750のアクリレートエステルである。

感圧接着性共重合体は単一型のB単量体からなつても又は2種以上の異なるB単量体からなつていてもよいことを理解すべきである。

C単量体はAおよびB単量体と共重合し得る極性単量体である。C単量体はアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低

よい。A単量体の使用量は好ましくは共重合体中の全単量体の総重量の約50~95重量%であり、そして最も好ましくは全単量体の総重量の約60~80%である。BおよびC単量体についての好ましい量は共重合体中の全単量体の総量に対してそれぞれ約10~20%と約5~20%である。

適切なタイプの且つ適切な量のA、BおよびC単量体だけを含有する共重合体は本発明の実施において適切に機能する。しかしながら、本発明の共重合体はさらに、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ビニルアセテート等のような必須でない単量体を少量含有していてもよい。

また、通常の方法(例えば、共重合体の照射または少量の適切な単量体の含有を介して共重合体中に含有されている反応性官能基と架橋剤との反応)を用いて共重合体を架橋することによつて共重合体の内部強度または凝集性を増大させることは本発明の実施において場合によつては望ましいかも知れない。

感圧接着性共重合体は通常のラジカル重合法を用いて合成されてもよい。特に便利な方法は次のようなものである。A、BおよびC単量体と、これ等単量体を溶解する溶剤との望ましい量を密閉ボトル内で組合わせる。特に適する溶剤は酢酸エチルである。得られる接着性共重合体の分子量を制御するために連鎖移動剤として作用するインプロピルアルコールのような溶

級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドンからなる群から選択される。適する低級アルキル置換アクリルアミドの例はメチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、およびn-ブチルアクリルアミドである。好ましいC単量体はアクリル酸およびアクリルアミドである。

感圧接着性共重合体は単一型のC単量体からなつてもよいし又は2種以上の異なるC単量体からなつていてもよいことを理解すべきである。

感圧接着性共重合体の接着特性は共重合体の合成に使用されるA、BおよびC単量体の特異な組合せおよび相対量に依存して変動する。A、BおよびC単量体のタイプおよび量の組合せは接着剤および接着剤コーテッドシート材料が指定された初期乾燥皮膚接着強さ48時間後乾燥皮膚接着強さ、および湿り皮膚接着強さを示すようなものである。従つて、得られる共重合体が必要な接着強さを示すかぎりA、BおよびC単量体のタイプのどのような組合せが使用されてもよい。量に関しては、B単量体は共重合体中の全単量体の総重量の約5~30%の量で存在し、そしてC単量体は全単量体の総重量の約0.5~30%の量で存在する。使用されるA、BおよびC単量体の具体的量は選択されたA、BおよびC単量体の特性に依存する。BおよびC単量体の量は得られる接着性共重合体が指定された接着強さを示す限り上記範囲内で変動しても

剤も反応媒体中に存在する。それから、触媒量のラジカル開始剤例えば α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルを溶液に添加する。溶液中に空気を吹込んでボトル内の空気を追出してからボトルを密閉する。密閉されたボトルを加熱水浴中で本質的に完全な重合を行うに十分な時間インキュベートする。一般に、水浴を約55℃に保つた場合には本質的に完全な重合を行うのに十分な時間は24時間であることが判明した。

本発明の感圧性接着剤を塗布できる即ち本発明の感圧性接着剤コーテッドシート材料を構成する支持体は医療用または外科用分野に用途を見出ししている周知の支持体のいずれかである。従つて、支持体は例えば通常の不織布、織布、編物、紙、または合成フィルム支持体であつてもよい。好ましい支持体は発汗および細胞または傷の分泌液の蒸散を可能にする不織布、織布、編物等である。

支持体は接着テープ、ストリップ、傷包帯、モニター用もしくは神経刺激用電極、滅菌布等として具体化される接着剤コーテッドシート材料を提供する所望の形状であればよい。

感圧接着性共重合体は通常の方法によつて支持体に適用されてもよい。当業者に明かなように、選択される具体的方法は使用される支持体の性質に依存する。例えば、支持体が不織布である場合、支持体に接着性共重合体を適用するための適する方法は有機溶剤中の

接着性共重合体の溶剤を剥離ライナー上に塗布し、その後（半乾きの）接着剤被膜に不織布支持体を貼合わせることを包含する。

試験方法

本発明の感圧性接着剤コーテッドシート材料の接着性能は次のような試験方法A、BおよびCを用いて測定される：

初期乾燥皮膚接着力（試験方法A）

試験すべき接着剤コーテッドシート材料は1×3インチ（2.5×7.6cm）のストリップに切断され、ストリップは処置台上に横位で横たわって両腕を両わきにおきそして頭を片側にまわした個体6個（即ち、無作為に選ばれた男3人と女3人）の各（乾燥）背中に適用される。各個体に対して、シート材料のストリップ3片の各々は脊柱のどちらか一方の側に適用されそしてストリップの縦が脊柱に直角になるように配設される。ストリップは張力または皮膚の引張りなしで適用され、そして各ストリップ間に少なくとも $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{3}{4}$ インチ間隔が存在する。全ストリップを配設した後、本願の参考になるプレッシャーセンシティブ・テープ・カウンシル・ブローチャー（Pressure-Sensitive Tape Council Brochure）第7版（1976）に従っている明細に従って4.5ポンドのゴムローラーを各ストリップの縦に沿って両方向に一回約3インチ/秒の移動速度でローリングして各ストリップに対する均一な加圧を確保する。ストリップをローリングするとき、ローラーに人的圧力を適用すべきでない。

接着強さを測定するために、各ストリップは脊柱の

ラインから90°の角度で、25#テストラインとそのデストラインに取付けられた1インチクリップを有する通常の接着テストテープによって剥離される。クリップは脊柱から一番遠いストリップの端部に取付けられるのであるが、クリップはストリップのその端部を手で約 $\frac{1}{2}$ インチ持ち上げてそこにクリップを取付けることによつて取付けられる。この方位はストリップを背中の細かい毛の発育の方向に引張るように背中の外側から出発して脊柱の方向へ剥離することを可能にする。これは個体の背中のストリップを剥離する側とは反対側に接着テストテープを配置することによつて促進される。接着テストテープは90°の剥離角度を保つために剥離すべきストリップと一直線に並べられ且つそれと同じ高さで置かれている。ストリップは背中に平行な面（180°）に引張り込まれ、そして剥離速度は6インチ（15.2cm）/分である。初期皮膚接着力を測定するために、ストリップはそれを背中へ適用してから約5分以内に剥離される。

本発明によつて許容できるシート材料は巾100mm当たり少なくとも約0.75ニュートンの平均初期乾燥皮膚接着強さを示す。

この試験方法Aに使用するために適する接着テストテープの例は可動キャリッジを有する通常の電動スクリーンとトランスデューサーからなる。トランスデューサーにはロードセル付属品が接続されている。

トランスデューサーに加えられる剥離力は信号変化を生じさせ、それは読出し計器によつてストリップチャートレコーダーに記録される。

48時間後乾燥皮膚接着力（試験方法B）

試験すべき接着剤コーテッドシート材料は1×3インチ（2.5×7.6cm）ストリップに切断され、ストリップは上記試験方法Aの手順に従つて6個体の（乾燥）背中に適用される。ここでは、各ストリップはその適用後約48時間後に剥離される。ストリップの剥離のために使用される手順は試験方法Aに記されているものと同じである。

本発明に従つて許容できるシート材料は巾100mm当たり約12ニュートン以上の48時間後平均乾燥皮膚接着強さを示す。

湿り皮膚接着力（試験方法C）

湿り皮膚接着性能は第1図および第2図に図示されているような通常の恒温/湿チャンバーを用いて測定される。恒温/湿チャンバー10は湿り皮膚接着試験が行われる恒温/湿チャンバーとして作用する絶縁されたコンディショニング区画11、およびコンディショニング区画11内の湿度と温度の適切な条件を付与する湿湿度を収容する圧縮機区画12からなる。コンディショニング区画11の外周にはコンディショニング区画11内の湿度と温度の適切な条件を保つ制御手段13が設けられている。制御手段13は次の期間に

わかつて温度と湿度の条件を記録するためのレコーダーを包含している。湿度は圧縮空気区画12内に配置された(図示されていない)電気的に加熱された水槽からコンデিশニング区画11中に導入される。コンデিশニング区画11は好ましくはメタルメタクリレートまたは他の透明材料からなるドア14を取付けられている。ドア14は恒湿/湿チャンパー中への潮濕の通過を可能にする2個の絞リ口15および16を有している。コンデিশニングチャンパー11はドア14の反対側に位置する壁18の外側に装着された接着剤テスト17も包含し、過する一接着剤テストは試験方法Aとの関係で先に記載されたものである。接着剤テスト17のテストライン19は壁18の層20を貫通する。排水管21はコンデিশニング区画11内からの凝縮液を除去するために機能する。

上記のような絞リ口を包含するように改造されてもよい適切な市販の恒湿/湿チャンパーの例はテニエエンジニアリングインコーポレーテッド、ユニオン、N.J. から商品名「TH-10」で入手できるものである。

次に、湿り皮膚接着力を測定する方法について記述する。図示された恒湿/湿チャンパーは説明のために引用されているのであつて、指示された条件の温度と湿度下で接着試験を行うことができるかぎりどのタイプの恒湿/湿チャンパーを使用してもよいと云うこと

本発明の感圧性接着剤の接着性能は具体的な感圧性接着剤を接着剤コーテッドシート材料に具現してから上記試験方法A、BおよびCに従つて試験することによつて測定される。接着剤コーテッドシート材料は次のように作製される:

有機溶剤中の感圧性接着剤の溶液をシリコン処理剥離紙上に塗布し、周囲条件で約1分間自然乾燥する。それから、この半乾きの接着剤層にホリングスワース&ボウスカンパニー、イーストワルポール、マサチューセッツ州から商品名「916L」で市販されているウエブを貼合わせる。このウエブはラテックスバインダーで結合されているカーデッド不織布である。得られた積層品は全溶剤が蒸発してしまうまで230°F(110°C)で乾燥される(約5分間を要する)。乾燥された接着剤被覆量は約700mg/200cm²である。得られた接着剤コーテッドシート材料の接着性能を上記試験方法A、BおよびCに従つて試験する。

内部粘度測定

本発明の教示に由来する利点を理解するためには、共重合体の分子量と乾燥および湿り皮膚接着性能を関連づけることが必要である。比較分子量はこれ等教示に従つて製造された接着剤の希釈溶液の粘度を測定することによつて求められる。

下記実施例の第1段と第2段に報告されている内部(inherent)粘度値は当業者に使用されている通常

特表昭60-500992(B)

がわかる。

試験手順のために、チャンパーをほぼ100°Fおよび95%相対湿度に平衡させる。個体は水道水で前腕をぬらしてから前腕22を絞リ口15からチャンパーの中に入れる。数分経過後に湿度の容易に目に見える層が皮膚上に显示されてから、試験すべき接着剤コーテッドシート材料の1×3インチ(2.5×7.6cm)ストリップ23を絞リ口15からチャンパーの中に入れて肘と手首のほぼ中間位置の前腕の内側の平らな部分にストリップの長さ方向を腕の長さ方向に平行にして適用する(第1図)。ストリップを親指でしつかり加圧して固着させる。1分の滞留時間の後、ストリップの中間端部を1インチクリップ24に連結する。そのクリップはライン19を介して接着剤テスト17に連結されている。ストリップを貼られた前腕を水平位置に保ちながら(第2図)、ストリップは腕の方向に平行な180°の剥離角で6インチ(15.2cm)/分の剥離速度で剥離される。

湿り皮膚接着強さを測定するために、無作為に選択された3個体の各々に対して各ストリップの繰返し試験を3回ずつ行う。

本発明に従つて許容できるシート材料は巾100mm当り少なくとも約2.2ニュートンの平均湿り皮膚接着強さを示す。

試験方法D

の方法によつて求められた。接着剤の希釈溶液の粘度の測定は、同一条件下の対照実験と比較したときに相対分子量を明らかにする。比較値に意味があるのであつて、絶対数は必要ない。実施例における内部粘度値は重合体溶液(0.2g/dlの重合体/テトラヒドロフラン中)の10mlの流動時間を測定するために25°Cに制御された水浴中のキャノン-フエンスケ#50粘度計を用いて得られた。実施例および比較のための対照例は同じ条件下で行われた。たずさわつた試験手順および使用された装置はテキストブック・オブ・ポリマー・サイエンス、F.W. ビルメイヤー著、 Wiley・インターサイエンス発行、第2版、1971年のなかの重合体類およびその特徴、希釈溶液粘度および分子サイズ、第84頁および第85頁に詳しく説明されている。

実施例

次の詳細な記述は種々のB単量体の例示的製造と、種々のA、BおよびC単量体によつて合成された種々の感圧接着性共重合体の例示的製造を包含するものである。

B単量体の製造

「B-1」〜「B-9」として同定されているB単量体は次のように製造される。

単量体「B-1」

平均約7個の反復エチレン単位を有するポリエーテ

ルのアクリレートエステルは次のように合成された。
 磁気攪拌器とダイーンスタークトラップを具備した
 1000cc丸底フラスコに14.4g (0.4モル) のカルボワックス^⑤ 350 [ユニオンカーバイドコーポレーションから入手できる分子量約350のメトキシポリ(エチレンオキシド)エタノール]、3.6g (0.5モル) のアクリル酸、9.6g のp-トルエンスルホン酸、0.15g のフェノチアジン、および160g のトルエンを加えた。混合物を窒素流の下で攪拌しながら16時間還流し、その間に約9ccの水がダイーンスタークトラップ中に集まった。混合物を室温に冷却し、それに10.5gの水酸化カルシウムを加えた。混合物を2時間攪拌し、その後それを「スーパーセル」(ジョンズ-マンギル、セライト部門から入手できる高純度の無定形珪酸シリカ)によつてろ過した。そのようにして得られたろ液を回転蒸発させて、本発明の感圧接着性共重合体の合成に使用される固形物164.2g (98.2%収率)を得た。この固体は後で下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

単量体「B-2」

平均約12個の反復エトキシ単位を有するポリエーテルのアクリレートエステルは次のように合成された。
 上記タイプのフラスコに211.2g (0.4モル) のカルボワックス^⑤ 550 [ユニオンカーバイドコーポ

ラのp-トルエンスルホン酸、および0.16gの銅粉末を加えた。それから、得られた混合物を還流し、水酸化カルシウムで処理し、そしてろ過した。それ等は全て上記単量体「B-2」の合成の手順に従った。そのようにして得られた淡黄色のろ液にヒドロキノンのモノエチルエーテル0.06gを加えた。このろ液のアリコートは後で下記実施例に記載されているように成る共重合体の合成に使用された。

いくつかの事例では、単量体「B-3」はまた単量体を単量体「B-2」の合成に関する記載のように回転蒸発によつて溶剤から単離すること以外は上記手順に従つて製造された。この固体は後で下記実施例に記載されているように成る共重合体の合成に使用された。

単量体「B-4」

平均約16個の反復エトキシ単位を有するポリエーテルのアクリレートエステルは次のように合成された。

28.8g (0.4モル) のカルボワックス^⑤ 750を上記タイプのフラスコ中で溶解した。それから、そのフラスコにトルエン28.8gを加え、得られた溶液を窒素流の下で攪拌しながら1.5時間還流した。この溶液に4.0g (0.5モル) のメタクリル酸、9.2g のp-トルエンスルホン酸および0.16gの銅粉末を加えた。それから、得られた混合物を還流し、水酸化カルシウムで処理し、そしてろ過した。それ等は全て上

特開60-500992(9)

レーションから入手できる分子量約550のメトキシポリ(エチレンオキシド)エタノール]および211.2gのトルエンを加えた。混合物を窒素流の下で1.5時間還流して溶解されていた酸素を除去した。それからこの溶液に33.8g (0.5モル) のアクリル酸、0.16gの銅粉末および9.2gのp-トルエンスルホン酸を加えた。得られた混合物を窒素流の下で攪拌しながら16時間還流して生じた水はダイーンスタークトラップに集められた。混合物を室温に冷却し、それに10gの水酸化カルシウムを加えた。混合物を2時間攪拌してから「スーパーセル」によつてろ過した。ろ液にヒドロキノンのモノエチルエーテル0.5gを加えて、回転蒸発によつて溶剤を除去して白色固体を得た。この固体は後で下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

単量体「B-3」

平均約16個の反復エトキシ単位を有するポリエーテルのアクリレートエステルは次のように合成された。

28.8g (0.4モル) のカルボワックス^⑤ 750 [ユニオンカーバイドコーポレーションから入手できる分子量約750のメトキシポリ(エチレンオキシド)エタノール]を上記タイプのフラスコ中で溶解した。そのフラスコにトルエン28.8gを加え、その溶液を窒素流の下で攪拌しながら2時間還流した。それからこの溶液に33.8g (0.5モル) のアクリル酸、9.2

単量体「B-2」の合成手順に従った。そのようにして得られた淡黄色のろ液にヒドロキノンのモノメチルエーテル0.08gを加えた。このろ液のアリコートは後で下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

単量体「B-5」

平均約45個の反復エトキシ単位を有するポリエーテルのアクリレートエステルは次のように合成された。

上記タイプのフラスコに14.4g (0.072モル) のカルボワックス^⑤ 2000 [ユニオンカーバイドコーポレーションから入手できる分子量約2000のメトキシポリ(エチレンオキシド)エタノール]、6gのp-トルエンスルホン酸、0.1gのフェノチアジン、および160gのトルエンを加えた。その混合物を窒素流の下で攪拌しながら16時間還流して生じた水はダイーンスタークトラップ中に集められた。混合物を40℃に冷却した。それから10gの水酸化カルシウムを加え、混合物を2時間攪拌した。40℃に温めた後、混合物を「スーパーセル」によつてろ過し、そして2gのヘプタリンに添加して白色粉末を得た。この粉末は後で下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

単量体「B-6」

平均約114個の反復エトキシ単位を有するポリエーテルのアクリレートエステルは次のように合成され

た。

上記タイプのフラスコに144g(0.03モル)のカルボワックス[®]5000[ユニオンカーバイドコーポレーションから入手できる分子量約5000のメトキシポリ(エチレンオキシド)エタノール]、20g(0.3モル)のアクリル酸、6gのp-トルエンスルホン酸、0.1gのフェノチアジン、および160gのトルエンを加えた。得られた混合物を濃縮し、水酸化カルシウムで処理し、そしてろ過し、そして得られたろ液をヘプタンに添加した。それ等は水酸化カルシウムを10gではなく6.5g使用した以外は全て上記単量体「B-5」の合成手順に従った。その得られた粉末は後で下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

単量体「B-7」

平均約17個の反復プロポキシ単位を有するポリエーテルのアクリレートエステルは次のように合成された。

上記タイプのフラスコに205.4g(0.2モル)のUCON[®]LB 285[ユニオンカーバイドコーポレーションから入手できる分子量約1000のn-プロポキシポリ(プロピレンオキシド)プロパノール]、24.1g(0.3モル)のアクリル酸、6.6gのp-トルエンスルホン酸、0.72gの銅粉末、および288gのトルエンを加えた。混合物を窒素流の下で攪拌しながら16時間濃縮し、その間に約3.6mlの水がダイアンス

モル)のアクリル酸、6.7gのp-トルエンスルホン酸、0.73gの銅粉末および288gのトルエンを加えた。混合物を窒素流の下で攪拌しながら16時間濃縮し、その間に約4mlの水がダイアンスタークトラップ中に集まった。それから、混合物を室温に冷却し、それに水酸化カルシウム7.3gを添加した。その後、白色溶液を室温で2時間攪拌してから「スーパーセル」でろ過して454gの透明な淡緑色のろ液を得た。ろ液にヒドロキノンのモノメチルエーテル0.09gを添加してから3日間冷凍下に保存した。その後、そのろ液は予め硫酸で処理された10gのアンバーライト[®]IR-120イオン交換樹脂(ローム&ハースから入手できる)を含有するカラムに通された。そうして得られた淡黄色のろ液から十分な溶剤を除去して92.7gの固形分溶液を得た。この溶液のアリコートは後で下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

単量体「B-9」

平均約222個の反復テトラメチレンオキシド単位を有するポリエーテルのアクリレートエステルは次のように合成された。

冷却器、温度計および窒素入口を装備され火炎乾燥された1000mlの三口フラスコに300gのテトラヒドロフランと52gのシクロヘキサンを加え、得られた混合物はフラスコを氷水浴中に置くことによつて

特許昭60-500992(10)

タークトラップ中に集まった。それから、その混合物を室温に冷却し、それに7.2gの水酸化カルシウムを添加した。得られた後、白色混合物を室温で1時間攪拌している間にそれは淡青色に変わった。さらに2gの水酸化カルシウムを添加し色変化のないことを観察し、混合物をさらに1.5時間攪拌した。混合物を「スーパーセル」によつてろ過して透明なエメラルドグリーン色のろ液を得、それにヒドロキノンのモノメチルエーテル0.09gを添加した。ろ液は2日間冷凍下に保存した後、予め硫酸で処理されたアンバーライト(Amberlite)[®]IR-120イオン交換樹脂(ローム&ハースから入手できる)を含有するカラムに通された。そうして得られた淡黄色のろ液から十分な溶剤を除去して91.5gの固形分溶液を得た。この溶液のアリコートは後で下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

単量体「B-8」

平均約20個の反復エトキシ/プロポキシ単位を有するポリエーテルのアクリレートエステルは次のように合成された。

上記タイプのフラスコに208.4g(0.2モル)のUCON[®]50-HB 260[ユニオンカーバイドコーポレーションから入手できる分子量約1000のn-プロポキシポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)(重量で50/50)アルコール]、24.5g(0.3

約10℃に冷却された。その冷却混合物にメチルトリフルオロメチルスルホネート4.9gを乾燥注入器によつて添加した。それから、その混合物を20±4℃に温めてその温度に約5.5時間保った。

上記のようにして得られたポリテトラヒドロフランポリマー含有混合物をアクリル酸2.2g(0.02987モル)、無水炭酸アンモニウム2.9gおよびエタノール80gの混合物へ添加した。その混合物を一晩攪拌した後に、それに300gのヒドロキシ形態のアンバーライト[®]IR-402(ローム&ハースから入手できる)を添加した。それから、その混合物をプフナー漏斗とホワットマンろ紙No.4によつてろ過した。得られたろ液は回転蒸発によつて約70gの固形分に濃縮された。そのようにして得られた溶液に0.2gのフェノチアジンを添加してから、その溶液をオープン内で乾燥して固体を得た。その固体は下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

実施例1-45

指示されたA、BおよびC単量体の指定された量(第1段)からなる本発明の感圧接着性共重合体は次のように合成された：

4オンスのガラスびんに指定されたA、BおよびC単量体の指定された量(重量による)；40重量%固形分(実施例29、30および33)または50重量%固形分(実施例1-28、31-32および34-

35) どちらかの溶剤を与える指定溶剤ブレンドの量(重量による); および、A、BおよびC単量体と溶剤ブレンドの総重量に対して0.2重量%(実施例1~7および24)または0.3重量%(実施例8~23および25~45)どちらかの量の α 、 β -アゾビスイソブチロニトリルを加えた。前記の通り単量体「B-4」, 「B-7」および「B-8」はトルエン中の溶剤として種々の反応混合物の他の成分へ添加されたので、それ等B単量体を含有するそれ等反応混合物中には指定量のトルエンが導入された。単量体「B-3」に關しても指定されている場合にはやはりそうである。他の場合にはいずれも反応媒体は酢酸エチルとインプロパノールだけを含有していた。溶剤中に酸素を吸込むことによつてびんをバージしてびんから空気を除去した。それからびんを密封し、そして55℃に保たれた水中で24時間タンブルした。それから、それぞれの感圧接着性共重合体の溶剤は下記のように支持体上に塗布された。

上記のように合成され(そして第1表に記取され)た種々の感圧接着性共重合体からなる本発明の接着剤コーテッドシート材料は次のように作製された:

それぞれの感圧接着性共重合体の溶剤をシリコン処理剥離紙上に塗布し、周囲条件下で1分間自然乾燥した。それから、その半乾きの接着剤被膜に、アクリルラタックスバインダーで接合されたレーヨシスター

プルファイバーの通常の不織布を貼り合わせた。得られた積層物は全溶剤が蒸発するまで230°Fで自然乾燥された。乾燥された接着剤被膜量は約700mg/200cm²であつた。

本発明の得られた接着剤コーテッドシート材料は前記の試験方法A、BおよびCに従つて試験され、その実験結果は第1表に列挙されている。これ等接着剤コーテッドシート材料はいずれも初期乾燥皮膚接着性能、48時間後の乾燥皮膚接着性能、および盛り皮膚接着性能の面で過してあり、そして皮膚刺激は認められなかつた。第1表には各共重合体の内部粘度(前記のように測定された)も列挙されている。

第 1 表													
共重合体組成			単量体比 (重量%)			溶 剤 比 (重量%)			接 着 性 能 (ニュートン/100mm ²)				
<u>単 量 体</u>			<u>単 量 体</u>						48時間後				
A	B	C	A	B	C	酢酸イソブロール	トルエン	内部粘度	初期乾燥皮膚接着力	皮層乾燥皮膚接着力	皮層再乾燥皮膚接着力		
実 験 例													
1	IOA	EOA ^a	AA	90	5	5	90	10	0	0.69	9.2	8.6	3.7
2	IOA	EOA ^a	AA	80	10	10	83	17	0	0.68	3.8	6.6	5.0
3	IOA	"B-1"	AA	80	5	15	81	19	0	0.73	1.2	2.3	3.6
4	IOA	"B-1"	AA	80	10	10	77	23	0	0.76	5.4	4.7	3.1
5	IOA	"B-1"	AA	70	10	20	72	28	0	0.86	1.0	2.6	3.8
6	IOA	"B-1"	AA	70	20	10	58	42	0	0.76	4.3	3.8	2.4
7	IOA	"B-1"	AA	60	20	20	48	52	0	0.75	0.8	1.2	3.7
8	IOA	EOA ^b	AA	80	10	10	85	15	0	0.73	4.8	6.9	5.8

第 1 表

実施例	共重合体組成			単量体比			溶 剤 比 (重量%)	接 着 性 能 (ニュートン/100mm ²)
	共重合体組成			単量体比				
	共重合体組成			単量体比				
	共重合体組成			単量体比				
A	B	C	A	B	C	酢酸イソプロポ ル エチルパノールエン	初期乾 48時間後 内部 換気乾燥皮膚張り皮膚 粘着 接着力 接着力 接着力	

33	IOA "B-3"	AA	35:35	15	70	30	0	0.75	2.0	3.2	3.4
34	EWA "B-3"	AA	70	20	10	50	50	0	0.68	3.9	7.5
35	IOA "B-3"	MAA	70	15	15	75	25	0	0.89	0.85	3.2
36	IOA "B-3"	MAA	80	15	5	53.2	35	11.8	0.65	5.3	4.5
37	IOA "B-3"	MACM	85	10	5	90	10	0	0.80	2.6	7.1
38	IOA "B-3"	ACM	79	15	6	90	10	0	0.90	1.6	6.3
39	IOA "B-3"	ACM	82	15	3	90	10	0	0.91	6.6	5.6
40	IOA "B-3"	ACM	94	5	1	92	8	0	0.69	1.7	0.7

第 1 表

実施例	共重合体組成			単量体 （重量%）	単量体比 （重量%）			溶 剤 比 （重量%）	接 着 性 能 （ニュートン/100mm ² ）
	共重合体組成				単量体比				
	共重合体組成				単量体比				
	共重合体組成				単量体比				
A	B	C	A	B	C	エチルパノールエン	初期乾 48時間後 内部 換気乾燥皮膚張り皮膚 粘着 接着力 接着力 接着力		

17	IOA "B-3"	AA	68	19	13	80	20	0	0.70	5.4	7.4
18	IOA "B-3"	AA	66	17	17	80	20	0	0.77	1.3	4.0
19	IOA "B-3"	AA	60	20	20	60	40	0	0.63	1.5	4.4
20	IOA "B-3"	AA	50	25	25	65	35	0	0.61	1.4	3.8
21	IOA BOMA ₃	AA	70	15	15	85	15	0	0.79	0.8	2.4
22	IOA BOMA ₃	AA	80	10	10	90	10	0	0.83	1.6	4.2
23	IOA BOMA ₃	AA	80	10	10	80	20	0	0.85	3.6	4.1
24	IOA "B-9"	AA	80	10	10	90	10	0	0.81	1.7	3.5

第 1 表

実施例	共重合体組成			単量体	単量体比			溶 剤 比 (重量%)	接 着 性 能 (ニュートン/100mm ²)
	共重合体組成				単量体比				
	共重合体組成				単量体比				
	共重合体組成				単量体比				
A	B	C	A	B	C	エチルパノールエン	初期乾 48時間後 内部 換気乾燥皮膚張り皮膚 粘着 接着力 接着力 接着力		

25	IOA "B-5"	AA	70	15	15	40	60	0	0.74	2.1	5.7
26	IOA "B-6"	AA	70	15	15	65	35	0	0.72	1.7	5.0
27	IOA "B-8"	AA	70	15	15	85	15	0	0.90	1.3	5.2
28	IOA "B-7"	AA	70	15	15	70	30	0	0.76	1.2	2.7
29	IOA BOMA ₃	AA	70	15	15	40	60	0	0.66	1.8	4.0
30	IOA "B-4"	AA	70	15	15	47.5	45	7.5	0.70	3.5	5.1
31	2BHA "B-3"	AA	70	15	15	85	15	0	0.84	1.4	6.3
32	n-BA "B-3"	AA	70	15	15	28.2	60	11.8	0.76	2.2	4.7

第 1 表

実施例	共重合体組成			単量体比 (重量%)	溶 剤 比 (重量%)	接 着 性 能 (ニュートン/100mm ²)	
	共重合体組成						48時間後
	共重合体組成						
	共重合体組成						
A	B	C	A	B	C	エチルパノールエン	初期乾 48時間後 内部 換気乾燥皮膚張り皮膚 粘着 接着力 接着力 接着力

41	IOA "B-3"	t-BAM	80	15	5	53.2	35	11.8	0.73	2.0	1.3
42	IOA "B-3"	ACM	89	8	3	92	8	0	0.83	8.6	8.2
43	IOA "B-3"	ACM	85	10	5	90	10	0	0.80	7.2	10.4
44	IOA "B-3"	ITAC	80	15	5	41.7	45	13.3	0.68	4.3	3.9
45	IOA "B-3"	NVP	60	10	30	85	15	0	0.90	2.4	1.7

- a. サルトマーカンパニー、ウエストチエスター、
P.Aから商品名「B R - 2 5 6」で入手できる 2
- (2 - エトキシエトキシ)エチルアクリレート
- b. モノマー - ポリマー & ジヤングラボラトリーズ
インコーポレーテッド、トレボウス、P.Aから商
品名「A 8 8 1 6」で入手できるメトキシポリ
(エチレンオキシド)アクリレート
- c. ポリサイエンスインコーポレーテッド、ワーリン
トン、P.Aから商品名「A 1 6 6 6 4」で入手で
きる 2 0 0 ドルトンのメトキシポリ(エチレンオ
キシド)メタクリレート
- d. ポリサイエンスインコーポレーテッド、ワーリン
トン、P.Aから商品名「A 1 6 6 6 5」で入手で
きる 4 0 0 ドルトンのメトキシポリ(エチレンオ
キシド)メタクリレート
- e. ポリサイエンスインコーポレーテッド、ワーリン
トン、P.Aから商品名「A 1 6 7 1 2」で入手で
きるヒドロキシポリ(エチレンオキシド)。メタ
クリレート

答 案 :

IOA = イソオクチルアクリレート

AA = アクリル酸・

n-BA = n - ブチルアクリレート

LMA = ラウリルメタクリレート

MAA ニメタクリル酸

各共重合体は実施例 1 ~ 45 に記載されているタイプの不融ウェブに実施例 1 ~ 45 の手順に従って適用された。

得られた共重合体コーティングシート材料は試験方法 A、B および C に従つて試験され、その実験結果は第 2 表に列挙されている。第 2 表にはやはり各共重合体の内部粘度（前述のように測定された）が列挙されている。

特表昭 60-500992 (13)

MACM = ノタクリルアミド

t-BAM = t - ブチルアクリルアミド

ACM = アクリルアミド

ITAC = イタコン酸

NVP = N - ビニル - 2 - ピロリドン

2 EHA = 2 - エチルヘキシルアクリレート

比較例 46 ~ 74

指定された A および C 単量体または指定された A、B および C 単量体の指定量（第 2 表）からなる感圧接着性共重合体は次のように合成された：

4 オンスのガラスびんに指定量（重量による）の A および C 単量体、または A、B および C 単量体；40 重量% 固形分（実施例 70）または 50 重量% 固形分（実施例 46〜69 および 71〜74）どちらかの溶液を与える指定溶剤ブレンドの量（重量による）；および 0.2 重量%（実施例 48〜72）または 0.3 重量%（実施例 46〜47 および 53〜54）どちらかの量の α 、 α' -アピスイソブチロニトリルを加えた。指定されたいくつかの事例ではやはり、単量体「B-3」がトルエン中の溶液として反応混合物の他の成分へ添加されたので、単量体「B-3」を含有するそれ等反応混合物中には指定量のトルエンが導入されていた。それから、実施例 1〜45 に記載されているようにびんをパージし、密封し、そしてタンブルしてそれぞれの共重合体の溶液を得た。

第 2 卷

異核例	共重合体組成			單量体比 (重量%)		溶劑比 (重量%)	吸着性能 (ニュートン/100mm ²)						
	A	B	C	單量体	單量体								
	A	B	C	A	B	C	酢酸イソプロ ピル アルコール エン 粘度	初期乾燥後皮膚張り皮膚力 皮膚張力増着力接着力	48時間後				
46	10A	--	AA	90	--	10	93	7	0	0.95	1.9	4.0	2.0
47	10A	--	AA	80	--	20	90	10	0	0.92	0	0	1.0
48	10A	"B-1"	--	90	10	--	83	17	0	0.74	強度に低い内部強度		
49	10A	"B-1"	--	80	20	--	72	28	0	0.91	強度に低い内部強度		
50	10A	"B-1"	AA	90	5	5	86	14	0	0.72	4.6	2.9	1.1

部 2 表

実施例	共重合体組成		単量体比 (重量%)		溶 剤 比 (重量%)		接 着 性 能 (ニュートン/100mm ²)			
	単 量 体		単 量 体		単 量 体		48時間後			
	A	B	C	A	B	C	酢酸イソプロ ピロニール エン	内部 粘度	初期乾燥後 皮膚張り力	48時間後 皮膚張り力
51	IOA "B-1"	AA		80	15	5	72	28	0.76	3.4
52	IOA "B-1"	AA		70	15	15	63	37	0.76	2.2
53	IOA EOA ₁₀ ^a	AA		70	10	20	85	15	0.10	乾燥皮膚に対する 接着力なし
54	IOA EOA ₁₀ ^a	AA		70	23	7	75	25	0.63	3.1
55	IOA EOA ₁₀ ^a	AA		60	20	20	70	30	0.77	0.6
56	IOA "B-2"	AA		90	5	5	92	8	0.98	9.5

46

部 2 表

実施例	共重合体組成		単量体比 (重量%)		溶 剤 比 (重量%)		接 着 性 能 (ニュートン/100mm ²)			
	単 量 体		単 量 体		単 量 体		48時間後			
	A	B	C	A	B	C	酢酸イソプロ ピロニール エン	内部 粘度	初期乾燥後 皮膚張り力	48時間後 皮膚張り力
65	IOA "B-3"	AA		80	15	5	82	18	0.84	5.2
66	IOA EOA ₁₀ ^a	AA		70	15	15	83	17	0.97	1.6
67	IOA EOA ₁₀ ^a	AA		80	10	10	88	12	0.99	3.8
68	IOA EOA ₁₀ ^a	AA		70	15	15	65	35	0.78	1.4
69	IOA "B-3"	AA		95	5	5	90	10	0.84	6.8
70	IOA "B-3"	AA		70	15	15	65	35	0.74	感圧性接着剤でない
71	IOA "B-3"	AA		73	15	12	28	60	12	0.70

48

部 2 表

実施例	共重合体組成		単量体比 (重量%)		溶 剤 比 (重量%)		接 着 性 能 (ニュートン/100mm ²)			
	単 量 体		単 量 体		単 量 体		48時間後			
	A	B	C	A	B	C	酢酸イソプロ ピロニール エン	内部 粘度	初期乾燥後 皮膚張り力	48時間後 皮膚張り力
57	IOA "B-2"	AA		80	10	10	83	17	0.72	3.0
58	IOA "B-2"	AA		80	15	5	85	15	0.80	3.8
59	IOA "B-2"	AA		80	5	15	87	13	0.76	2.3
60	IOA "B-2"	AA		80	20	--	86	14	0.78	0.8
61	IOA "B-2"	AA		70	10	20	81	19	0.72	0.7
62	IOA "B-2"	AA		70	15	15	78	22	0.85	2.6
63	IOA "B-2"	AA		60	20	20	70	30	0.73	1.9
64	IOA "B-3"	AA		80	10	10	80	20	0.90	4.1

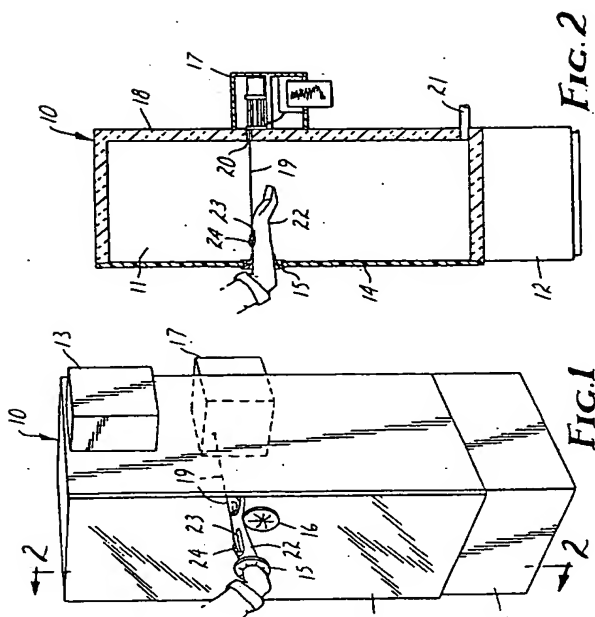
47

部 2 表

実施例	共重合体組成		単量体比 (重量%)		溶 剤 比 (重量%)		接 着 性 能 (ニュートン/100mm ²)			
	単 量 体		単 量 体		単 量 体		48時間後			
	A	B	C	A	B	C	酢酸イソプロ ピロニール エン	内部 粘度	初期乾燥後 皮膚張り力	48時間後 皮膚張り力
72	IOA "B-3"	ITAC		80	10	10	92	8	0.84	1.6
73	IOA "B-3"	VOAC		65	15	20	48	40	12	0.65
74	IOA "B-3"	VOAC		75	15	10	53	35	12	0.72

49

特許第60-500992(14)



International Application No. PCT/US 84/00506 According to International Patent Classification (IPC) or French National Classification and IPC IPC ³ : A 61 L 15/06; C 09 J 3/14; C 08 L 33/08; C 08 F 299/02																			
I. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched Classification System IPC ³ : A 61 L; C 09 J; C 08 L; C 08 F Documentation Searched after this Minimum Documentation In the Event this such Documentation was Included in the Public Searched																			
II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁾ <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category²⁾</th> <th>Classifications of Documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages³⁾</th> <th>Relevant in Class No.⁴⁾</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>US, A, 4077926 (SANDERSON F.T. et al.) 7 March 1978, see claims; examples; column 2, lines 40-61</td> <td>1-3, 8-11, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>FR, A, 2178760 (SALVE S.A.) 16 November 1973, see claims and examples</td> <td>1, 2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>DE, A, 1934710 (T.J. SHUTT & NEPHEW LTD.) 29 January 1970, see claims and examples</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US, A, 3121021 (COPELAND F.S.) 11 February 1964, see claims cited in the application</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td></td> <td>US, E, 24906 (ULRICH E.W.) 13 December 1960, see claims cited in the application</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>		Category ²⁾	Classifications of Documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages ³⁾	Relevant in Class No. ⁴⁾		US, A, 4077926 (SANDERSON F.T. et al.) 7 March 1978, see claims; examples; column 2, lines 40-61	1-3, 8-11, 13	Y	FR, A, 2178760 (SALVE S.A.) 16 November 1973, see claims and examples	1, 2	Y	DE, A, 1934710 (T.J. SHUTT & NEPHEW LTD.) 29 January 1970, see claims and examples	1	Y	US, A, 3121021 (COPELAND F.S.) 11 February 1964, see claims cited in the application	1		US, E, 24906 (ULRICH E.W.) 13 December 1960, see claims cited in the application	1
Category ²⁾	Classifications of Documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages ³⁾	Relevant in Class No. ⁴⁾																	
	US, A, 4077926 (SANDERSON F.T. et al.) 7 March 1978, see claims; examples; column 2, lines 40-61	1-3, 8-11, 13																	
Y	FR, A, 2178760 (SALVE S.A.) 16 November 1973, see claims and examples	1, 2																	
Y	DE, A, 1934710 (T.J. SHUTT & NEPHEW LTD.) 29 January 1970, see claims and examples	1																	
Y	US, A, 3121021 (COPELAND F.S.) 11 February 1964, see claims cited in the application	1																	
	US, E, 24906 (ULRICH E.W.) 13 December 1960, see claims cited in the application	1																	
* Source categories of cited documents: 1) "A" documents indicate the general state of the art which is not considered to be of particular interest. "Y" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority. "X" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "U" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "E" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "F" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "G" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "H" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "I" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "J" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "K" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "L" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "M" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "N" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "O" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "P" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "Q" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "R" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "S" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "T" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "V" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "W" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest. "Z" documents indicate that the document is of interest to the International Searching Authority, but that it is not considered to be of particular interest.																			
IV. CERTIFICATION Date of the Actual Consideration of the International Search ⁵⁾ 25th June 1984 Date of Mailing of the International Search Report ⁶⁾ 07.08.84 International Searching Authority ⁷⁾ EUROPEAN PATENT OFFICE Signature of a Member of the International Searching Authority ⁸⁾ G.A.N. Krugenberg																			

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/US 84/00506 (SA 6997)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/08/84.

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4077926	07/03/78	None	
FR-A- 2178760	16/11/73	NL-A- 7204517 DE-A- 2216260 GB-A- 1381185 CH-A- 581673	09/10/72 02/11/72 22/01/75 15/11/76
DE-A- 1934710	29/01/70	NL-A- 6910564 FR-A- 2012584 GB-A- 1280631 US-A- 3645835 CH-A- 526106 BE-A- 735782 SE-B- 127578 SE-B- 377887	13/01/70 20/03/70 05/07/72 29/02/72 29/09/72 08/01/70 03/12/73 04/08/75
US-A- 3121021		None	
US-E- 24906		None	

For more details about this annex:
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)